Ueber eine neue Darstellungsmethode der Methyldithionsäure und die Constitution derselben.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolf Strecker,**
o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Alexander Collmann
aus Witzenhausen.

Tübingen, 1866.
Druck von Heinrich Laupp.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0052

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Strecker ausgeführt, dem ich für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank sage.

Bisher kannte man nur zwei Bildungsweisen der Methyldithionsäure (auch methylaetherschweflige Säure genannt); nämlich

1. Durch Behandeln von Schwefelcyanmethyl oder Zweifach-Schwefelmethyl mit mässig concentrirter Salpetersäure (Muspratt) [1]).

2. Lehrte Kolbe [2]) eine sehr interessante Bildungsweise derselben durch Substitution der 3 Atome Chlor in der Trichlormethyldithionsäure durch 3 Atome Wasserstoff, mittels Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stromes. Die hierzu nöthige Trichlormethyldithionsäure wird aus schwefligsaurem Kohlensuperchlorid durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge erhalten.

Eine weitere Bildungsweise der Methyldithionsäure und deren Salze fand ich durch Zusammenbringen von Jodmethyl und schwefligsaurem Kali unter geeigneten Verhältnissen.

Zu diesem Zweck schloss ich schwefligsaures Kali

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LXV. S. 259.

2) Quarterly Journ. of the Chemical Soc. of London Vol. III, p. 22. Annalen der Chemie & Pharmacie Bd. LIV. S. 174.

mit Jodmethyl in eine Röhre hermetisch ein und erhitzte sie mehrere Stunden lang in dem Carius'schen Ofen auf 100° bis 120° C., wobei die gegenseitige Zersetzung vollständig vor sich ging. Auch beobachtete ich, dass in den Röhren die Zersetzung schon in dem directen Sonnenlicht unter Wärmeentwickelung begann.

Bei dem Oeffnen der im Carius'schen Ofen erhitzten und wieder erkalteten Röhren strömte kein, oder nur sehr wenig Gas aus. Ich löste den Inhalt in Wasser und destillirte das überschüssige Jodmethyl ab. Hierauf versetzte ich den flüssigen Rückstand mit kohlensaurem Baryt, um etwas freie schweflige Säure zu neutralisiren, filtrirte vom Niederschlag ab und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbad ein. Den Rückstand behandelte ich nun mit kochendem Alcohol und filtrirte durch einen mit kochendem Wasser warm gehaltenen Trichter ab, da sich sonst sogleich massenhaft nadelförmige Krystalle abschieden, welche das Filtriren hinderten. Als Rückstand blieb schwefelsaures und schwefligsaures Kali, während in dem Filtrat eine organische Substanz enthalten war, was man durch Erhitzen einiger Tropfen derselben auf dem Platinblech erkannte. Das Filtrat wurde nun auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation eingedampft und dann die Krystalle abfiltrirt, wobei das in den Röhren zugleich mit organischem Salz entstandene Jodkalium in der Mutterlauge gelöst blieb.

Durch Auswaschen mit kaltem Alcohol entfernte ich das Jodkalium, und es blieb auf dem Filter ein, in schönen Nadeln krystallisirtes Salz zurück. Durch die Analyse dieses Salzes ergab sich, dass es eine Doppel-

verbindung von methyldithionsaurem Kali und Jodkalium war.

Um nun aus dieser Doppelverbindung das Kalisalz rein, ohne Jodkalium, zu erhalten, wurde das Jod durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt, das Jodblei abfiltrirt und das im Filtrat befindliche überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Hierauf wurde das Schwefelblei abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle wurden auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alcohol ausgewaschen, wodurch es möglich war, dieselben als reines Kalisalz zu erhalten.

Die Analyse des bei 100° C. im Luftbad getrockneten Kalisalzes ergab:

die Elementaranalyse von

0,3332 Gramm Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt
0,1119 „ Kohlensäure und
0,0737 „ Wasser,

woraus sich berechnet:

0,0305 Gramm Kohlenstoff,
0,0082 „ Wasserstoff.

Die Kalibestimmung ergab von

0,4317 Gramm angewandter Substanz
0,2800 „ schwefelsaures Kali
0,1255 „ Kalium.

Die Schwefelbestimmung ergab von

0,3715 Gramm angewandter Substanz
0,6392 „ schwefelsauren Baryt
0,0877 „ Schwefel.

Die Gesammtanalyse des Kalisalzes ergab also die Formel [1]) CH_3KSO_3, welche sich in folgender Weise mit den gefundenen Werthen vergleicht:

	Berechnet:		Gefunden:
C	12	8,95	9,15
H_3	3	2,23	2,43
K	39	29,10	29,07
S	32	23,88	23,60
O_3	48	35,84	35,75
	134	100,00	100,00

Das untersuchte Salz besass somit die Zusammensetzung des von Kolbe dargestellten methyldithionsauren Kali's, und auch hinsichtlich seiner Eigenschaften zeigte sich eine vollkommene Uebereinstimmung. Um inzwischen weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der auf verschiedene Weise erhaltenen Säuren zu erhalten, stellte ich noch andere Salze meiner Säure dar.

Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Weingeist zu dem Kalisalz bewirkte ich die Abscheidung des Kali's als schwefelsaures Kali. Letzteres wurde abfiltrirt und das Filtrat nach dem Verdunsten des Weingeistes und dem Kochen mit Wasser, um etwaige sich gebildet habende Aetherschwefelsäure zu zerstören, mit Bleioxydhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, wodurch sowohl die freie Methyldithionsäure als auch die überschüssige Schwefelsäure an das Bleioxyd gebunden wurde. Das unlösliche schwefelsaure Bleioxyd wurde abfiltrirt und das in dem Filtrat befindliche überschüssige Bleioxyd durch Kohlensäure ausgefällt. Dies

1) In dieser und den folgenden Formeln bedeutet:
C = 12, O = 16, S = 32, H = 1.

kohlensaure Bleioxyd wurde wieder abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallisation eingedampft, wobei sich das Bleisalz in schönen perlmutterglänzenden Blättchen abschied. Beim langsamen Verdunsten schied es sich in grössern Krystallen ab.

Die Bleibestimmung dieses Salzes, nachdem es durch längeres Erhitzen auf 100°—110° C. von Krystallwasser befreit war, ergab von

0,4550 Gramm angewandter Substanz
0,3445 „ schwefelsaures Bleioxyd
0,2353 „ Blei.

Hieraus berechnet sich die Formel $CH_3 Pb SO_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb.	52,14 %	51,71 %

Eine Wasserbestimmung ergab Folgendes:

1,0678 Gramm der über Chlorcalcium getrockneten Substanz wogen nach dem Trocknen bei 110° C. im Luftbad nur noch 1,0190 Gr.; hatten also einen Verlust von

0,0488 Gr. Wasser,

entsprechend der Formel $2 CH_3 Pb SO_3 + H_2 O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Wasser	4,33 %	4,57 %.

Da es schwierig war, das Bleisalz nach obiger Weise ganz frei von Kali zu erhalten, so versuchte ich das Bleisalz direct durch Einwirkung von Jodmethyl auf schwefligsaures Bleioxyd darzustellen und schloss beide Körper nebst etwas Wasser in Röhren ein, die ich auf 150° längere Zeit erhitzte.

Auf diese Art erhielt ich jedoch kein organisches

Salz; dagegen schieden sich beim Erkalten schöne Krystalle in gelblich-weissen Nadeln in der Röhre ab, welche ich qualitativ untersuchte und als eine Verbindung von Blei mit Jod erkannte.

Ihr ganzes Verhalten führte zu der Ansicht, dass sie identisch mit dem von Guyot unter dem Namen Hydriod-Jodblei beschriebenen Körper seien [1]).

Aus dem methyldithionsauren Bleioxyd stellte ich das Barytsalz auf folgende Weise dar.

Das Blei wurde durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Baryt versetzt und gelinde digerirt. Hierauf wurde der überschüssige kohlensaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft, wobei sich das Barytsalz in schönen perlmutterglänzenden Blättchen abschied, welche durch Kochen mit Weingeist, in welchem sie unlöslich sind, ganz rein erhalten wurden.

Bei der Analyse des Barytsalzes ergab die Barytbestimmung folgendes Resultat.

0,4630 Gr. des bei 110° C. im Luftbad getrockneten Salzes lieferten

0,3260 Gr. schwefelsauren Baryt

0,1917 „ Baryt.

Die Analyse führt zu der Formel $CH_3 Ba SO_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	41,93 %	41,40 %.

Zwei Wasserbestimmungen ergeben:

I. 1,0340 Gr. Barytsalz, welches über Chlorcal-

1) Gmelin, Handbuch 4. Aufl. Bd. III. S. 134.

cium getrocknet worden war, wogen nach dem Trocknen im Luftbad bei 110° C. nur noch

0,9558 Gr., woraus sich ein Wasserverlust von 0,0782 „ ergibt.

II. 0,6541 Gr. des ebenfalls über Chlorcalcium getrockneten Salzes wogen nach dem Trocknen bei 110° C. nur noch

0,6045 Gr., woraus sich ein Wasserverlust von 0,0496 „ ergibt.

Durch diese beiden Wasserbestimmungen erhält das Barytsalz die Formel $4CH_3BaSO_3 + 3H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
Wasser 7,62 %	I. 7,56 %
„	II. 7,58 „

Beim Trocknen des Salzes über Schwefelsäure verlor es fast seinen ganzen Wassergehalt. Muspratt giebt an, das Salz enthalte nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1 Aeq. Krystallwasser.

Das Kupfersalz stellte ich ebenfalls aus dem Bleisalz dar und zwar auf folgende Weise.

Zu einer concentrirten Lösung von methyldithionsaurem Bleioxyd wurde so lange schwefelsaures Kupferoxyd gesetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd entstand. Hierauf wurde letzteres abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und darauf einige Tage über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei das methyldithionsaure Kupferoxyd in schönen rhombischen Tafeln auskrystallisirte. Dieselben wurden durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt und an der Luft getrocknet.

Die Analyse dieser Krystalle, nach dem Trocknen bei 110° C., lieferte von

0.2458 Gr. wasserfreiem Salz
0,0773 „ Kupferoxyd
0,0617 „ Kupfer,

woraus sich die Formel $CH_3 Cu SO_2$ ergibt.

Berechnet:	Gefunden:
Cu 25,01 %	25,10 %

Die Wasserbestimmung der an der Luft getrockneten Krystalle ergab Folgendes.

1.0190 Gr. Kupfersalz wogen nach dem Trocknen im Luftbad bei 110° C. nur noch

0,7500 Gr., woraus sich ein Verlust von

0,2690 „ Wasser ergibt. Die Formel für das Kupfersalz ergibt hieraus in Uebereinstimmung mit Muspratt $2(CH_3 Cu SO_2) + 5H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
Wasser 26.20 %	26,39 %.

Ebenso wie das Kalisalz versuchte ich auch das Natronsalz darzustellen. Zu diesem Zweck schloss ich schwefligsaures Natron mit Jodmethyl in eine Röhre ein und erhitzte sie auf 120° C. Hierbei erhielt ich das Natronsalz nach demselben Verfahren, welches ich bei der Darstellung des Kalisalzes angewandt hatte.

Auch das Natronsalz erhielt ich hierbei direct nicht als solches, sondern ebenfalls in Doppelverbindung mit Jodnatrium und zwar im Atom-Verhältniss von 4 : 1.

Durch die Analyse dieser Doppelverbindung erhielt ich bei der Natronbestimmung aus

0,1708 Gr. des bei 110° C. getrockneten Doppelsalzes

0,0965 Gr. schwefelsaures Natron
0,0312 „ Natrium.

Bei der Jodbestimmung erhielt ich aus

0,1673 des ebenfalls bei 110° C. getrockneten Doppelsalzes
0,0628 Gr. Jodsilber
0,0339 „ Jod.

Aus diesen beiden Analysen ergibt sich für diese Natron-Doppelverbindung die Formel

$$4\,(CH_3\,Na\,SO_3) + NaJ.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Na	18,48 %	18,32 %
J	20,41 „	20,26 „

Das Jodnatrium war hierbei in chemischer Verbindung mit methylunterschwefelsaurem Natron enthalten und liess sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist nicht entfernen. K. Bender hat nachgewiesen, dass die aethylunterschwefelsauren Alkalien ganz entsprechende Doppelverbindungen liefern, z. B. $4\,(C_2H_5\,K\,SO_3) + KJ$.

Zur Darstellung der Methyldithionsäure kann man sich statt der neutralen, ebensogut auch der zweifachschwefligsauren Alkalisalze bedienen.

Alle diese methyldithionsauren Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, dagegen schwerer in kochendem Alcohol und in kaltem nur sehr wenig. Das Barytsalz ist sowohl in kaltem, als auch in kochendem Weingeist vollkommen unlöslich.

Erhitzt man die methyldithionsauren Salze mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, während Jod frei wird. Die hierbei ent-

stehenden übrigen Producte habe ich noch nicht näher untersucht.

Kolbe stellte die Methyldithionsäure aus der Trichlormethyldithionsäure dar. Ein Versuch desselben, die Methyldithionsäure durch Chlor wieder rückwärts in Chlorsubstitutionsproducte zu verwandeln, war ohne Erfolg. Ich versuchte nun Bromsubstitutionsproduct darzustellen, indem ich das Barytsalz mit Brom und wenig Wasser in einer Röhre einschloss und auf 150° C. erhitzte. Hierbei schied sich das Barytsalz zum Theil ab; von einem Bromsubstitutionsproduct der Methyldithionsäure war jedoch ebenfalls keine Spur vorhanden.

Die freie Methyldithionsäure stellte ich aus dem Bleisalz durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff dar, erhielt sie aber ebenfalls nicht krystallinisch, sondern nur als syrupartige Flüssigkeit, wie Kolbe und Muspratt. Sie wurde durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert.

Durch die Darstellung obiger Salze und die Analyse derselben, namentlich des Kupfersalzes, glaube ich ihre Identität mit den von Kolbe und Muspratt auf andere Art dargestellten vollkommen bewiesen zu haben und will nun versuchen, hieran noch einige Worte über die Constitution der Methyldithionsäure zu knüpfen.

Ueber die Constitution der Methyldithionsäure hat Kolbe [1]) nacheinander folgende drei Ansichten ausgesprochen.

Analog der Ansicht von Berzelius, dass die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure sei, $HO, C_2H_3 . C_2O_3$, betrachtet Kolbe [2]) diese Säure als eine, mit Methyl gepaarte Unterschwefelsäure, die er durch die Schreibweise $HO, C_2\widehat{H_3S_2}O_5$ ausdrückt.

Seine zweite Ansicht [3]) über die Constitution der Methyldithionsäure ist folgende.

Er betrachtet dieselbe als die Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten gepaarten Radicals von der Formel $(C_2\widehat{H_3})\widehat{S_2}$, in dessen Paarling dann der Wasserstoff successive durch gleich viele Chloraequival. substituirt werden kann.

Neuerdings [4]) erklärt Kolbe, dass die Methyldithionsäure ein Derivat der Schwefelsäure, indem in letzterer ein Aequivalent Sauerstoff durch Methyl vertreten sei und verbannt hierbei alle Ansichten über „gepaarte Verbindungen."

Diese drei Ansichten scheinen mir im Grunde ein und dasselbe auszusprechen, nämlich, dass die Methyldithionsäure eine Verbindung von Methyl C_2H_3 mit Unterschwefelsäure S_2O_5 sei. Denn wenn auch C_2H_3 mit S_2 zunächst verbunden ist, so ist doch der Sauerstoff der Säure jedenfalls wieder mit dem Schwefel verbunden, also C_2H_3, S_2O_5.

Ferner ist S_2O_6, wenn man darin O durch C_2H_3 ersetzt, nichts Anderes, als S_2O_5 mit C_2H_3 verbunden.

1) Hierbei muss ich mich der von Kolbe gebrauchten Mischungsgewichte C = 6, S = 16, O = 8 bedienen.

2) Annal. der Chemie & Pharm. Bd. LV. S. 174.

3) Handwörterbuch Bd. V. S. 254.

4) Sein Lehrbuch der org. Chem. Bd. II. S. 742.

Die neueren Atomgewichte, deren ich mich in dem folgenden wieder bedienen werde, lassen diese letzte Ansicht von Kolbe gar nicht zu, da in der Schwefelsäure SO_4H_2 oder SO_3 (als Anhydrid betrachtet) O nicht durch CH_3 sondern durch $2\,CH_3$ vertreten gedacht werden kann, weil ein halbes Aequivalent O nicht vorkommt. Die Säure $(CH_3)\,SO_3H$ kann daher weder von dem Hydrat, noch von dem Anhydrid der Schwefelsäure durch äquivalente Substitution abgeleitet werden.

Leopold Gmelin [1]) betrachtet die Methyldithionsäure als ein Derivat der schwefligen Säure und nennt sie daher methylschweflige Säure $CH_4O.SO_2$, wofür seither namentlich die Thatsache sprach, dass die Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat schwefligsaures Kali liefert. Als weiteren Beweis für Gmelins Ansicht kann die von mir entdeckte Bildungsweise der Methyldithionsäure durch Umsetzung von schwefligsauren Salzen mittels Jodmethyl aufgeführt werden.

Hierbei ist jedoch nicht zu verkennen, dass sich Verschiedenes gegen diese Auffassung sagen lässt.

Zunächst entspricht das Verhalten der Säure nicht dem der Aethersäuren, welche im Allgemeinen schon beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in den entsprechenden Alcohol und die freie Säure zerfallen (z. B. Aetherschwefelsäure, Aetheroxalsäure, Aetherkohlensäure u. s. w.).

Weiter haben Ebelmen und Bouquet [2]) nachgewiesen, dass der neutrale schwefligsaure Aether mit Wasser in schweflige Säure und Alcohol zerfällt, ohne

1) Handbuch 4. Aufl. Bd. IV. S. 249.

2) Annales de Chim. et de Phys. [3] T. XVII. p. 66.

dabei aetherschweflige Säure zu liefern, wie man erwarten sollte, wenn wirklich die sogenannte Aethylunterschweflige Säure die saure Aetherart der schwefligen Säure wäre, $(C_2H_5)_2SO_3 + H_2O = C_2H_6O + C_2H_5SO_3H$.

Versuchen wir diese scheinbaren Widersprüche zu vereinigen, so müssen wir zunächst auf die nähere Constitution der schwefligen Säure und ihrer Salze eingehen. Nach der typischen Schreibweise gibt es für die Salze der schwefligen Säure zwei Formeln. Entweder leitet man sie von dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ ab, wie es gewöhnlich geschieht, und schreibt ihre Formel

$$\left.\begin{matrix}S\,O\\R_2\end{matrix}\right\}O_2$$

oder wie Kekulé, von dem combinirten Typus $H_2 + H_2O$, wonach ihre Formel

$$\left.\begin{matrix}R\\S\,O_2\\R\end{matrix}\right\}O$$

geschrieben wird.

Nach der ersteren Schreibweise erscheint die Säure symmetrisch und die beiden Metallatome in den Salzen gleichwerthig. Nach der letzteren erscheint sie unsymmetrisch und die beiden Metallatome sind ungleichwerthig, da das eine im Wasserstofftypus und das andere im Wassertypus enthalten ist.

Die nähere Structur kann indessen durch die letztere Formel nicht bestimmt werden, da durch sie nicht ausgedrückt wird, ob das eine Atom Metall in dem Wasserstofftypus mit S oder mit O verbunden ist.

Eine nähere Betrachtung der Art und Weise, wie die einzelnen Atome unter einander verbunden sein können, lässt überhaupt die Möglichkeit isomerer Verbindungen hier erkennen.

1) K — S — O — O — O — K.
2) K — O — S — O — O — K.
3) K — O — O — S — O — K.
4) K — O — O — O — S — K.

1) und 4), sowie 2) und 3) sind durchaus nicht von einander verschieden, weshalb also nur noch zwei Fälle denkbar sind.

Entweder ist das eine Atom Metall zunächst mit S und das andere mit O verbunden, oder beide Atome Metall sind mit O verbunden, in welch' letzterem Fall die typische Schreibweise

$$\left.\begin{matrix} R \\ SO \end{matrix}\right\} O$$
$$R \mid O$$

wohl vorzuziehen ist. In ersterem Fall jedoch haben wir zwischen den beiden Formeln

$$\left.\begin{matrix} R \\ O_2 \end{matrix}\right\} S \qquad \left.\begin{matrix} R \\ SO_2 \end{matrix}\right\}$$
$$R \mid O \qquad R \mid O$$

zu wählen.

Bis jetzt sind jedoch keine Thatsachen bekannt, welche auf eine Isomerie bei den schwefligsauren Salzen schliessen lassen könnten.

Tritt ein einatomiges Alcoholradical, z. B. Methyl = Me an die Stelle von einem Atom Metall (R), so können noch weitere Isomerien stattfinden, welche durch

folgende 4 verschiedenen Schemata über die chemische Structur der Verbindungen ausgedrückt werden:

1) Me — S — O — O — O — R,
2) Me — O — S — O — O — R,
3) Me — O — O — S — O — R,
4) Me — O — O — O — S — R.

Berücksichtigt man die Entstehung der Methyldithionsäure durch Oxydation des Zweifach-Schwefelmethyls und Methylmercaptans mittels Salpetersäure, sowie die Eigenschaft derselben, beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Salzen keine Methylaetherarten zu geben, so erscheint das erste Schema:

$$CH_3 - S - O - O - O - R$$

am wahrscheinlichsten und wir können diese Formel typisch

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ SO_2 \\ R \end{matrix}\right\rangle O$$

schreiben, oder insofern diese Form es unbestimmt lässt, ob das Methyl mit Sauerstoff oder Schwefel verbunden ist, können wir auch die Form

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ OO \\ R \end{matrix}\right\rangle S \quad O$$

annehmen.

Eine isomere Verbindung, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ SO \\ R \end{matrix}\right\rangle O \quad O$ wenn sie darstellbar ist, würde wahrscheinlich beim Erhitzen für sich oder mit Kalihydrat in Methylalcohol und schwefligsaures Salz zerfallen.

Strecker[1]) hat bei seiner Untersuchung der Methionsäure schon auf die Analogie dieser Säure und der Methylunterschwefelsäure hingewiesen. In der That ist letztere ebenfalls ein Derivat der schwefligen Säure, und sie würde sich ohne Zweifel ebenso durch die gegenseitige Einwirkung von Methylenjodid auf schwefligsaure Salze darstellen lassen, wie K. Bender die homologe Aethylenschwefligesäure aus Aethylenbromid und schwefligsauren Salzen erhalten hat.

Da in dieser Säure 2 Atome schweflige Säure eingetreten sind, so kann man ihr die symmetrische Formel

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO_2 \\ CH_2 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

geben, welche aufgelöst, die Gestalt

$$H-O-O-O-S-CH_2-S-O-O-O-H$$

annimmt.

Mit einer Arbeit über eine noch darzustellende Propyldithionsäure aus Propyljodür und schwefligsaurem Natron bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

---

1) Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. C. S. 205.